

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 283 237 A1**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
**12.02.2003 Bulletin 2003/07**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08K 3/00**, C08K 3/22,  
C08K 3/26, C08K 13/06

(21) Numéro de dépôt: **02291950.0**

(22) Date de dépôt: **01.08.2002**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR**  
Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorité: **07.08.2001 FR 0110778**

(71) Demandeur: **Nexans**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **Gouchi, Aziza**  
**91460 Marcoussis (FR)**

- **Durin-France, Agnès**  
**30900 Nimes (FR)**
- **Ducatel, Francoise**  
**78830 Bonnelles (FR)**
- **Lopez-Cuesta, José-Marie**  
**30380 St Christol Les Ales (FR)**
- **Ferry, Laurent**  
**30190 Saint Dézéry (FR)**
- **Fomperie, Lionel**  
**78160 Auffargis (FR)**

(74) Mandataire: **Feray, Valérie et al**  
**Feray Lenne Conseil**  
**44/52, Rue de la Justice**  
**75020 Paris (FR)**

### (54) **Composition à haute résistance à la propagation du feu**

(57) La présente invention concerne une composition à haute résistance à la propagation du feu comprenant un polymère de base et un additif ignifugeant contenant un hydroxyde métallique.

Cette composition se caractérise par le fait que l'additif ignifugeant contient en outre un composé à base

d'un carbonate d'un métal du Groupe IA du tableau périodique des éléments revêtu d'un sel métallique, ce composé constituant au moins 10% en masse de l'additif ignifugeant.

**EP 1 283 237 A1**

## Description

[0001] La présente invention concerne une composition à haute résistance à la propagation du feu, destinée en particulier, mais non exclusivement, à la fabrication de câbles électriques et/ou optiques de transport d'énergie et/ou de transmission d'informations devant pouvoir résister un certain temps aux fortes chaleurs d'un incendie.

[0002] L'ignifugation des matériaux utilisés notamment comme revêtements d'isolation et/ou de protection dans les câbles résistants à la propagation du feu est assurée de manière connue en incorporant un système retardateur de feu dans le polymère ou le copolymère de base du revêtement.

[0003] Les systèmes retardateurs de feu connus sont notamment à base de:

- dérivés halogénés
- hydroxydes métalliques, en particulier l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  et le trihydrate d'alumine  $Al(OH)_3$
- silicone, stéarate de magnésium et carbonate de calcium  $CaCO_3$ , tel que décrit dans le document EP-0 774 487.

[0004] Actuellement, l'utilisation de dérivés halogénés tend à disparaître en raison des fumées toxiques et corrosives qu'ils dégagent lors de leur combustion.

[0005] Avec les systèmes utilisant une combinaison de silicone, stéarate de magnésium et de carbonate de calcium, le sel de métal (stéarate de magnésium) migre vers la surface du matériau de base en cas d'incendie, et se décompose en donnant un résidu minéral venant renforcer la barrière minérale de silicate de calcium formée à la surface du matériau de base par le silicone et la charge de carbonate de calcium. Cependant, ces matériaux ne forment pas des cendres suffisamment compactes en cas d'incendie. De ce fait, les résidus sont friables et donc moins efficaces. La protection au feu reste limitée et ne répond donc pas à toutes les normes.

[0006] Enfin, les systèmes utilisant les hydroxydes métalliques, bien qu'ayant une résistance au feu acceptable, ne conviennent cependant pas à certaines applications. En effet, les hydroxydes métalliques nécessitent une utilisation en part importante (au moins 60% en poids) dans la composition dans laquelle ils sont incorporés, pour l'obtention d'une bonne tenue au feu. De ce fait, la viscosité des compositions contenant de tels hydroxydes comme additifs ignifugeants est accrue, ce qui diminue leur vitesse d'extrusion et par conséquent la vitesse de production des câbles les utilisant. La mise en forme est donc plus longue et les coûts de production plus élevés.

[0007] En outre, la forte concentration en hydroxyde métallique, et notamment en trihydrate d'alumine, dans les compositions destinées à être utilisées dans des câbles électriques, entraîne une dégradation des caractéristiques électriques de l'isolation, de sorte que de telles compositions ne sont utilisables que pour le revêtement de protection des câbles électriques et non pour le revêtement d'isolation de leurs conducteurs.

[0008] De plus, les fortes concentrations en hydroxydes métalliques entraînent une dégradation des propriétés mécaniques des compositions dans lesquelles ils sont incorporés.

[0009] Le but de la présente invention est donc de mettre au point une composition résistante à la propagation du feu susceptibles d'être utilisée en tant que gaine de protection de câbles sans pénaliser le processus de fabrication ni les caractéristiques mécaniques de ces câbles, et ayant un ILO supérieur à 35%, typiquement au moins égal à celui des compositions résistantes au feu à base d'hydroxydes métalliques, et ayant des propriétés de tenue au feu améliorées par rapport aux compositions de l'art antérieur.

[0010] La présente invention propose à cet effet une composition à haute résistance à la propagation du feu comprenant un polymère de base et un additif ignifugeant contenant un hydroxyde métallique, **caractérisée en ce que** ledit additif ignifugeant contient en outre un composé à base d'un carbonate d'un métal du Groupe IA du tableau périodique des éléments revêtu d'un sel métallique, ledit composé constituant au moins 10% en masse dudit additif ignifugeant.

[0011] L'invention repose sur l'utilisation d'un matériau suivant un type de mécanisme ignifugeant connu, à savoir le mécanisme fondé sur l'utilisation d'hydroxydes métalliques, et sur l'incorporation dans ce matériau d'additifs non intrinsèquement ignifugeants mais entrant en synergie avec l'hydroxyde métallique et conduisant à l'amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau final ainsi qu'à celle du procédé de fabrication de câbles comportant une gaine en un tel matériau. En outre, les propriétés de tenue au feu des matériaux ainsi obtenus sont également améliorées.

[0012] En effet, selon l'invention, au moins 10% de l'additif ignifugeant est constitué du composé à base de carbonate métallique, de sorte que la quantité d'hydroxyde métallique dans la composition est diminuée d'autant.

[0013] De ce fait, on limite les problèmes liés à l'utilisation d'hydroxydes métalliques, à savoir la dégradation des performances mécaniques de la composition ainsi que l'augmentation de sa viscosité.

[0014] Plus précisément, l'utilisation d'un fondant (carbonate métallique) permet de limiter l'augmentation de viscosité lors de la mise en oeuvre de la composition selon l'invention. Ainsi, ce dernier permet de réduire le couple mesuré lors du procédé de 14 à 22%.

[0015] Plus précisément, le carbonate métallique permet dans un premier temps d'agir en tant que fondant (et

d'abaisser ainsi la viscosité de la composition), puis, après sa dégradation en cas d'incendie, de libérer à la fois un oxyde métallique renforçant ainsi le résidu, mais aussi de former un silicate de métal à partir de la charge minérale, améliorant la cohésion et la rigidité du résidu.

**[0016]** En outre, le traitement du carbonate métallique par un sel métallique permet de réduire l'hygroscopicité du carbonate et améliore ainsi les conditions de mise en forme.

**[0017]** De manière très avantageuse, le composé contient en outre une charge minérale poreuse ou lamellaire.

**[0018]** Le système ternaire hydroxyde métallique/charge minérale/carbonate métallique traité par un sel métallique permet de renforcer la cohésion de la couche superficielle formée à la surface de la composition en cas d'incendie, en formant un résidu vitreux à l'extérieur mais poreux à l'intérieur, de sorte que la résistance de la composition à la propagation de la flamme est accrue.

**[0019]** Avantageusement, la charge minérale peut être choisie parmi la silice, le talc, le mica, le graphite, le gel de silice.

**[0020]** Avantageusement encore, le carbonate d'un métal du Groupe IA est le carbonate de potassium.

**[0021]** Selon un mode de réalisation de l'invention, le polymère de base est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA).

**[0022]** D'autres polymères de base possibles selon l'invention sont notamment le polyéthylène, le polypropylène et leurs copolymères, des silicones, des élastomères, des élastomères thermoplastiques. Parmi les copolymères d'éthylène on peut choisir les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les copolymères d'éthylène et d'acide acrylique, les copolymères d'éthylène et de propylène, les copolymères d'éthylène et d'acrylate d'alkyle. On choisira de préférence un polymère thermoplastique et le copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

**[0023]** Un hydroxyde métallique préféré selon l'invention est l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ . En effet, ce dernier libère lors de la dégradation de la composition environ un tiers de son poids en eau, ce qui permet un refroidissement local du milieu, puis il forme une couche céramisée protectrice d'oxyde métallique.

**[0024]** On pourra également utiliser comme hydroxyde métallique dans le cadre de la présente invention de l'alumine trihydratée  $Al(OH)_3$ .

**[0025]** D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront dans la description qui va suivre d'exemples de compositions selon l'invention, donnés à titre illustratif et nullement limitatif.

**[0026]** L'invention concerne aussi bien des systèmes ignifugeants binaires que ternaires.

**[0027]** De manière générale, un système ternaire ignifugeant selon l'invention conduit à une résistance particulièrement élevée à la propagation de la flamme, car le mécanisme qu'il met en oeuvre conduit à la formation, à la surface du matériau à base de polymère, d'un ensemble complexe de couches particulièrement efficace pour résister au feu. Cet ensemble de couches comprend successivement, à partir de la surface du matériau de base, lorsque la charge est de la silice, l'hydroxyde métallique du  $Mg(OH)_2$  et le carbonate du  $K_2CO_3$  :

- une couche de charbonnement (c'est-à-dire résultant d'une transformation en charbon par combustion incomplète, également appelée carbonation) à base de Si-O-C
- une couche de silice microporeuse
- une enveloppe de silicate vitreux (Si-O-métal) entourant les couches précédentes
- une enveloppe céramique de  $K_2O$  et  $MgO$  au-dessus de l'enveloppe de silicate vitreuse.

**[0028]** En effet, la dégradation d'une composition selon l'invention sous l'effet de la flamme permet de former :

- un résidu minéral (silice microporeuse) résistant au feu et susceptible de contrôler la cinétique de décomposition par piégeage des gaz et de protéger le matériau de base de l'effet de la température élevée et de la poursuite de la combustion
- un charbonnement permettant d'assurer une bonne cohésion entre le matériau de base et le résidu minéral
- un revêtement céramique à la surface du résidu minéral pour le renforcer
- un réseau vitreux sous le revêtement céramique pour améliorer la cohésion et renforcer l'effet barrière.

**[0029]** Les exemples I à III ci-après donnent des compositions selon l'invention. L'exemple IV est un exemple comparatif d'une composition de l'art antérieur à base d'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$  uniquement comme additif ignifugeant. L'exemple I correspond à un système binaire selon l'invention, et les exemples II et III à des systèmes ternaires selon l'invention.

**Exemple I****[0030]**

- 5 Ethylène Vinyle Acétate : 40 % en poids  
 Hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 45% en poids  
 Carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  traité au stéarate de magnésium : 15% en poids

**Exemple II**

10 **[0031]**

- Ethylène Vinyle Acétate : 40 % en poids  
 Hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 45% en poids  
 15 Carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  traité au stéarate de magnésium : 7,5% en poids  
 Talc : 7,5% en poids

**Exemple III**

20 **[0032]**

- Ethylène Vinyle Acétate : 40 % en poids  
 Hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 45% en poids  
 Carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  traité au stéarate de magnésium : 12% en poids  
 25 Silice  $\text{SiO}_2$  : 3% en poids

**Exemple IV**

30 **[0033]**

- Ethylène Vinyle Acétate : 40 % en poids  
 Hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  : 60% en poids

35 **[0034]** On a effectué sur les compositions des Exemples I à IV l'essai dit de « goutte ». Cet essai, applicable aux matériaux dits fusibles, c'est-à-dire présentant des phénomènes de fusion accompagnés de chute de gouttes lors d'un essai par rayonnement effectué au préalable, permet de mettre en évidence la présence de gouttelettes enflammées. Il est régi par la norme NFP 92-505.

40 **[0035]** Ce test consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement calorifique constant et à provoquer, éventuellement, l'inflammation des gaz dégagés ainsi que la chute de gouttes enflammées ou non. La source de chaleur est constituée d'un épiradiateur. Ce dernier est placé au-dessus de l'échantillon à tester. Dès que celui-ci s'enflamme, il est écarté, puis remplacé au-dessus de l'échantillon quand ce dernier s'éteint. Cette opération est renouvelée pendant une durée minimale de 5 minutes.

**[0036]** Ce test permet d'obtenir les éléments quantitatifs suivants concernant les échantillons testés :

- 45 - temps moyen de première ignition  
 - durée moyenne d'inflammation  
 - durée maximale d'inflammation  
 - temps cumulé d'inflammation  
 - nombre d'inflammations  
 50 - temps d'allumage.

**[0037]** Le tableau ci-après donne les valeurs quantitatives des différents paramètres mentionnés ci-dessus ainsi que l'Indice Limite d'Oxygène pour les compositions des Exemples I à IV.

55

Composition	I	II	III	IV
Temps d'ignition (s)	56	56	56	78,5

(suite)

Composition	I	II	III	IV
Durée moyenne d'inflammation (s)	7,21	7,68	7,60	9,98
Durée maximale d'inflammation (s)	10	10,75	11,25	16,25
Temps cumulé d'inflammation (s)	176,75	180,25	169	207
Nombre d'inflammations (s)	24,5	23,5	22,25	20,75
Temps d'allumage (s)	2,74	2,71	3,37	0,70
I.L.O. (%)	56,8	57	50	48

**[0038]** Ce tableau montre que le temps d'ignition est nettement abaissé dans les compositions selon l'invention par rapport à la composition comparative de l'Exemple IV.

**[0039]** En outre, les compositions selon l'invention améliorent très nettement les autres valeurs de l'essai par rapport à la composition comparative de l'Exemple IV.

**[0040]** Ainsi, les durées moyenne et maximale d'inflammation ainsi que le temps cumulé d'inflammation sont très largement réduits ce qui met en évidence le pouvoir retardateur de la flamme des compositions selon l'invention, ainsi que leur meilleure efficacité de tenue au feu par rapport à la composition de l'Exemple IV. Ceci est dû aux effets des synergies qui opèrent entre les composants des systèmes selon l'invention, mais également à l'amélioration de la cohésion de la structure du résidu final.

**[0041]** En outre, l'augmentation du nombre d'inflammations dans les compositions selon l'invention témoigne de l'aptitude de ces dernières à lutter contre l'inflammation, car elles s'« éteignent » rapidement.

**[0042]** Notamment, la baisse de la durée moyenne d'inflammation dans les compositions selon l'invention peut s'expliquer par la formation d'un solide réseau céramique  $K_2O$ - $MgO$  qui isole les produits combustibles de l'oxygène de l'air ambiant.

**[0043]** Le temps d'allumage, c'est-à-dire le temps nécessaire pour réenflammer l'échantillon est également révélateur du fort pouvoir retardateur de feu des compositions selon l'invention. Ainsi, les compositions selon l'invention affichent une valeur nettement plus élevée que la composition comparative selon l'exemple IV, ce qui traduit une résistance à l'inflammation performante. Ce résultat s'explique, outre la formation d'un solide réseau céramique  $K_2O$ - $MgO$  pour les compositions selon l'invention, par la formation, pour la composition selon l'exemple III, d'un réseau poreux, futur piège pour les gaz issus de la combustion, qui permet de limiter la combustion en appauvrissant l'atmosphère en gaz inflammables. Ce réseau est renforcé par un solide réseau vitreux  $K_2O$ - $SiO_2$  consolidé par  $MgO$ , mais aussi, par la formation d'une barrière de transfert de masse, c'est-à-dire une barrière physique filtrant les produits de la combustion, et isolante thermiquement, induite par les particules de talc pour la composition selon l'exemple II.

**[0044]** Enfin, on observe que les compositions selon l'invention ont un I.L.O. supérieur (et même très largement supérieur pour les compositions I et II selon l'invention) à celui de la composition comparative de l'Exemple IV bien qu'elles contiennent moins d'agent ignifugeant  $Mg(OH)_2$ .

**[0045]** D'autre part, le test dit du « calorimètre à cône », qui consiste à brûler des échantillons à l'air ambiant tout en les soumettant à un rayonnement énergétique externe de puissance inférieure à  $100 \text{ kW/m}^2$  et imposé par un chauffage radiant contrôlé en température, permet d'évaluer l'influence possible de l'échantillon testé sur la vitesse de dégagement de chaleur pendant son implication dans l'incendie en mesurant le flux calorifique dégagé (débit calorifique).

**[0046]** Ainsi, le test du calorimètre à cône pratiqué sur les échantillons selon l'invention permet de montrer que les compositions selon l'invention ont une énergie de décomposition faible : leur débit calorifique est inférieur de 20% à 45 % à celui de la composition selon l'exemple IV. En outre, la courbe de débit calorifique en fonction du temps pour toutes les compositions selon l'invention présente une croissance, un palier puis une décroissance, ce qui est caractéristique de la formation d'une couche protectrice efficace.

**[0047]** La composition selon l'exemple III permet en outre, quant à elle, un meilleur contrôle de la cinétique de dégradation du matériau grâce au réseau poreux de la silice, caractérisé par un étalement en température de la courbe de débit calorifique.

**[0048]** De manière générale, on constate que toutes les compositions selon l'invention limitent la cinétique de dégradation du matériau dans lequel elles sont introduites, par rapport à la composition comparative de l'exemple IV.

**[0049]** De plus, les compositions selon l'invention réduisent non seulement de 25 à 51% les émissions de fumée, mais la composition selon l'exemple II limite également le dégagement total de chaleur de 15% via le mécanisme d'effet barrière des particules de talc.

**[0050]** L'invention a donc permis de mettre au point des compositions à très haute résistance à la propagation du feu, ayant notamment une meilleure résistance à la propagation du feu que les compositions à base d'hydroxyde

métallique seul comme additif ignifugeant, tout en évitant les problèmes de ces compositions, à savoir leur viscosité élevée et leurs caractéristiques mécaniques dégradées.

[0051] L'élaboration des mélanges selon l'invention peut être faite sur des installations courantes, par exemple les boudineuses à deux vis, et l'extrusion sous forme de gaine extérieure ou d'isolation électrique est par exemple possible au moyen d'une ligne d'extrusion classique.

[0052] Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples de mise en oeuvre qui viennent d'être décrits et porte dans sa généralité sur toutes les compositions envisageables à partir des indications générales fournies dans l'exposé de l'invention.

[0053] Notamment, les matériaux de base utilisables dans les compositions de l'invention peuvent être des homopolymères tels que par exemple les polyoléfines haute ou basse densité, notamment le polyéthylène, le polypropylène, le polybutylène téréphtalate, les polyamides, les polycarbonates, etc... Cette liste n'est pas limitative et de nombreux homopolymères bien connus notamment en câblerie peuvent être employés dans le cadre de la présente invention. Le matériau de base peut également être constitué d'un mélange de plusieurs homopolymères.

[0054] On peut ajouter au polymère de base utilisé dans les compositions selon l'invention des matériaux additionnels servant à améliorer la compatibilité du matériau de base avec les autres constituants de la composition.

[0055] Les matériaux de base selon l'invention peuvent être également des copolymères tels que ceux décrits par exemple dans le document EP-0 393 959, ou encore des élastomères thermoplastiques.

[0056] En outre, toutes les compositions selon l'invention peuvent contenir des agents classiques utilisés dans les compositions à haute résistance à la propagation du feu, notamment pour faciliter leur fabrication, prévenir le vieillissement et l'oxydation, etc... Ces agents sont bien connus de l'homme de l'art et ne seront donc pas décrits plus en détail.

## Revendications

1. Composition à haute résistance à la propagation du feu comprenant un polymère de base et un additif ignifugeant contenant un hydroxyde métallique, **caractérisée en ce que** ledit additif ignifugeant contient en outre un composé à base d'un carbonate d'un métal du Groupe IA du tableau périodique des éléments revêtu d'un sel métallique, ledit composé constituant au moins 10% en masse dudit additif ignifugeant.
2. Composition selon la revendication 1 **caractérisée en ce que** ledit composé contient en outre une charge minérale poreuse ou lamellaire.
3. Composition selon la revendication 2 **caractérisée en ce que** ladite charge minérale est choisie parmi la silice et le talc.
4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3 **caractérisée en ce que** ledit carbonate d'un métal du Groupe IA est le carbonate de potassium.
5. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 **caractérisée en ce que** ledit polymère de base est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que ledit hydroxyde métallique est de l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ .
7. Câble électrique et/ou optique **caractérisé en ce qu'il** comprend une gaine en une composition selon l'une des revendications 1 à 6.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 02 29 1950

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Y	EP 0 393 813 A (FURUKAWA ELECTRIC CO LTD) 24 octobre 1990 (1990-10-24) * page 3, ligne 40; exemples 1-6 * * page 4, ligne 19 - ligne 27 *	1-7	C08K3/00 C08K3/22 C08K3/26 C08K13/06
Y	US 4 083 789 A (MORGAN ALBERT W ET AL) 11 avril 1978 (1978-04-11) * exemple 12 *	1-7	
A	EP 1 000 981 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 17 mai 2000 (2000-05-17) * page 9, ligne 21 - ligne 25; exemples 19-22 *	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C08K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		18 novembre 2002	Schmidt, H
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul  Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie  A : arrière-plan technologique  O : divulgation non-écrite  P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention  E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date  D : cité dans la demande  L : cité pour d'autres raisons  &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 02 29 1950

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

18-11-2002

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0393813	A	24-10-1990	JP 3054233 A	08-03-1991
			DE 69008610 D1	09-06-1994
			EP 0393813 A1	24-10-1990
			US 5057367 A	15-10-1991
-----				
US 4083789	A	11-04-1978	AUCUN	
-----				
EP 1000981	A	17-05-2000	AU 3954099 A	20-12-1999
			BR 9906472 A	02-01-2002
			EP 1000981 A1	17-05-2000
			US 6436557 B1	20-08-2002
			WO 9963004 A1	09-12-1999
			JP 2000219814 A	08-08-2000
-----				

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No. 12/82